

CONTRIBUTION A L'IDENTIFICATION DES ACIDES ARSINIQUES, DES OXYDES ET DES CHLORURES D'ARSINES

THÈSE

Pour l'obtention
du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris (Pharmacie)

Présentée et soutenue le janvier 1932

PAR

R. HAMEL

PHARMACIEN DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

JURY { MM. BOUGAULT. *Président.*
 FABRE..... *Professeur.*
 FLEURY... *Agrégé.*

PARIS

LIBRAIRIE GÉNÉRALE DE DROIT & DE JURISPRUDENCE

Ancienne Librairie Chevalier-Marescq et C^{ie} et ancienne Librairie F. Pichon réunies.

R. PICHON ET R. DURAND-AUZIAS, ADMINISTRATEURS

Librairie du Conseil d'État et de la Société de Législation comparée

20, RUE SOUFFLOT (5^e ARR^t)

1932



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

Année 1931-1932

N° 8

CONTRIBUTION A L'IDENTIFICATION
DES ACIDES ARSINIQUES, DES OXYDES
ET DES CHLORURES D'ARSINES

THÈSE

Pour l'obtention
du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris (Pharmacie)

Présentée et soutenue le janvier 1932

PAR

R. HAMEL

PHARMACIEN DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

JURY { MM. BOUGAULT. *Président.*
FABRE..... *Professeur.*
FLEURY ... *Agrégé.*

PARIS

LIBRAIRIE GÉNÉRALE DE DROIT & DE JURISPRUDENCE

Ancienne Librairie Chevalier-Marescq et C^{ie} et ancienne Librairie F. Pichon réunies.

R. PICHON ET R. DURAND-AUZIAS, ADMINISTRATEURS

Librairie du Conseil d'Etat et de la Société de Législation comparée

20, RUE SOUFFLOT (3^e ARR^t)

1932

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

Administration

MM. P. GUÉRIN, Doyen, ✱, ① I.
P. LEBEAU, Assesseur, O. ✱, ① I.
MM. G. DURSENT, Secrétaire, ✱, ① I.

Professeurs

MM. GUÉRIN, ✱, ① I. Botanique générale.
BÉHAL, Membre de l'Institut,
G. O. ✱, ① I. Chimie organique.
PERROT, O. ✱, ① I. Histoire naturelle des Médicaments.
COUTIÈRE, O. ✱, ① I. Zoologie.
LEBEAU, O. ✱, ① I. Pharmacie chimique.
BOUGAULT, ✱, ① I. Chimie analytique.
GORIS, ✱, ① I. Pharmacie galénique.
TASSILLY, ✱, ① I. Physique
DAMIENS, ✱, ① I. Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. ✱, ① I. Chimie biologique.
SOMMELET, ✱, ① I. Hydrologie et Hygiène.
LUTZ, ✱, ① I. Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, ① I. Toxicologie.
LAUNOY, O. ✱, ① I. Professeur sans chaire.

Doyen Honoraire : M. RADAIS, O. ✱, ① I.

Professeurs Honoraires : MM. A. VILLIERS, ✱, ① I.
DÉLÉPINE, O. ✱, ① I.
GUERBET, O. ✱, ① I.

Chargés de cours

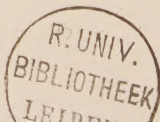
MM. Marc HONORAT, ✱, ① I. . . Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LAUNOY, O. ✱, ① I. . . Pharmacodynamie.
DELABY, ✱, ① I. . . Minéralogie.
BACH, ① I. Microbiologie.

Agrégés en exercice

MM. DELABY, ✱, ① I.	MM. MASCRÉ, ① I.	MM. BEDEL, ① I.
PICON, ① I.	FLEURY, ① I.	REGNIER, ① I.
	BACH, ① I.	

Chefs des travaux pratiques

MM. BEDEL, ① I., agrégé chargé des T. P. de
1^{re} année Chimie générale.
FLEURY, ① I. et RÉGNIER, ① I., agrégés,
chargés des travaux de Chimie analytique.
SOUÈGES, ① I. Micrographie.
LEROUX, ① I. Physique.
DEVAL, ① I. Microbiologie.
DELABY, ✱, ① I., PICON, ① I. et
MASCRÉ, ① I., agrégés chargés des . . Travaux généraux de 4^e année
Bibliothécaire en Chef : M. BERNARD, ① I.

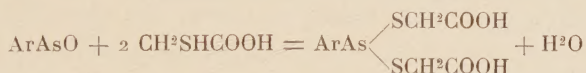


INTRODUCTION

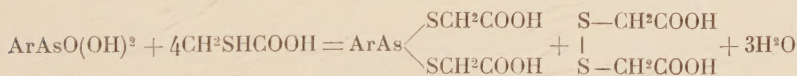
Les recherches exposées dans ce travail ont pour but l'étude d'une méthode permettant d'identifier les acides arsiniques et leurs dérivés, l'absence de point de fusion chez la plupart de ces composés, rendant cette identification souvent très difficile.

King et Murch ⁽¹⁾ proposaient en 1924 d'utiliser la comparaison simultanée des formes cristallines des sels correspondants de calcium, de baryum et de magnésium : méthode peu utilisable dans la pratique.

Plus intéressante est l'observation de H. J. Barber ⁽²⁾ qui, en 1929, signale que les oxydes d'arylsarsines se condensent avec l'acide α -thioacétique (acide thioglycolique) suivant la réaction



et que le groupement sulfhydryle de l'acide thioglycolique est susceptible de réduire l'atome d'arsenic pentavalent des acides arsiniques à l'état trivalent; l'oxyde d'arsine ainsi formé se combinant avec l'excès de thiol pour donner le complexe décrit plus haut.



Plus tard il constate que l'amide correspondant à cet acide donne des combinaisons bien cristallisées et propose d'utiliser la thiolacétamide (thioglycolamide) comme agent d'identification des acides arsiniques ⁽³⁾. Sur les conseils de M. le Professeur BOUGAULT, nous nous

⁽¹⁾ *Chem. Soc.*, 1924, t. 125, p. 2595-2611.

⁽²⁾ *Chem. Soc.*, 1929, t. 132, p. 1020-1024.

⁽³⁾ *Chem. Soc.*, 1929, t. 132, p. 1024-1025.

sommes proposés d'appliquer cette méthode à des acides nouveaux. Nous avons recherché dans la littérature chimique des renseignements précis sur la préparation de la thiolacétamide, mais nulle part nous n'avons pu en trouver. Aussi, quoique nous ayons abandonné dans la suite cet agent comme réactif des acides arsiniques, étant donné son oxydation spontanée au contact de l'air, qui le rend peu maniable et de conservation difficile, nous donnerons la préparation, qui, après des recherches minutieuses, nous a permis de l'obtenir avec le plus de commodité.

Nous avons été amené par la suite à utiliser comme réactif un dérivé substitué dans le radical amide : la thioglycolanilide d'obtention et de conservation facile.

D'où le plan suivant de notre travail.

PLAN

I. — *Acide thioglycolique.*

Notes bibliographiques.

Préparation.

II. — *Thioglycolamide* (thiolacétamide de Barber).

Préparation.

III. — *Thioglycolanilide.*

Préparation.

Propriétés.

IV. — *Dithiodiglycolanilide.*

Préparation.

Propriétés.

V. — *Préparation des acides arsiniques ; chlorures d'arsines et oxydes d'arsines.*

VI. — *Utilisation de la thioglycolanilide comme réactif d'identification.*

a) Isolement du complexe à partir des acides arsiniques.

b) — à partir des oxydes d'arsines.

c) — à partir des chlorures d'arsines.

d) — à partir des arsinites de sodium correspondants (micro-réaction).

VII. — *Combinaison mercurielle du dithio-diglycolphénylarsinite.*

CONCLUSIONS.

Avant d'aborder l'exposé de ces recherches, nous sommes heureux de pouvoir exprimer à M. le Professeur BOUGAULT, nos sentiments de respectueuse reconnaissance pour l'accueil si bienveillant, qu'il nous fit dans son laboratoire et pour les précieux conseils qu'il nous a constamment prodigués. Nous ne saurions trop le prier de croire à notre affectueux et profond attachement.

Nous adressons à M. le Professeur FABRE, qui a bien voulu nous faire l'honneur d'être du jury de cette thèse, nos sentiments de profonde reconnaissance.

Nous prions également M. le Professeur agrégé FLEURY de bien vouloir accepter l'expression de notre vive gratitude, pour avoir bien voulu faire partie du jury de cette thèse.

Nos remerciements vont encore à notre camarade et ami M. LÉCHES, dont nous avons pu, maintes fois au cours de ces recherches, apprécier la grande amitié et les conseils judicieux.

Que M. CATTELAÏN, Assistant du cours de Chimie Analytique, veuille bien trouver ici l'expression de nos sentiments très reconnaissants pour l'amical intérêt, dont il nous a toujours entouré et dont les connaissances bibliographiques nous ont été si précieuses.

A nos camarades de laboratoire, dont la parfaite amitié et la franche cordialité nous ont permis de passer des heures si vivantes au laboratoire de chimie analytique, nous adressons nos sentiments bien amicaux.

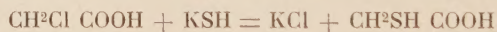
CHAPITRE I

ACIDE THIOGLYCOLIQUE

L'acide thioglycolique $\text{CH}^2\text{SH COOH}$ peut être considéré comme formé d'une molécule d'acide glycolique $\text{CH}^2\text{OH COOH}$ dans lequel le groupement alcool OH a été remplacé par un groupement sulfhydryle SH ; ou encore comme formé d'une molécule d'acide acétique dans lequel un atome d'hydrogène du radical méthyl a été remplacé par un groupement sulfhydryle SH d'où la dénomination de BARBER d'acide α -thioacétique.

Nous lui conserverons cependant le nom d'acide thioglycolique, car celui d'acide thioacétique évoque plutôt une substitution dans le groupement acide.

HISTORIQUE. — Cet acide a été obtenu la première fois par CARIUS ⁽¹⁾, puis par WISLICENUS ⁽²⁾ mélangé à de l'acide thiodiglycolique. En 1877 CLAESSON ⁽³⁾ reprenant les expériences de ces deux auteurs réussit à séparer ces deux acides. Il indiqua une méthode qui permet d'obtenir de l'acide thioglycolique mélangé de 40 p. 100 d'acide thiodiglycolique. A cet effet il ajoute à une solution fortement concentrée de sulfhydrate de potassium de l'acide monochloracétique cristallisé



puis, dans la liqueur concentrée, il précipite par l'alcool le chlorure de potassium et le thiodiglycolate de potassium formés.

Le thioglycolate reste en solution. Après distillation de l'alcool, l'acide est libéré de son sel de potassium par l'acide sulfurique et la

⁽¹⁾ *Liebigs Ann.*, 1862, t. 124, p. 43-57.

⁽²⁾ *Zeits. f. Chem.*, 1865, t. 8, p. 621-625.

⁽³⁾ *Liebigs Ann.*, 1877, t. 187, p. 113-126.

solution aqueuse épuisée à l'éther. Par évaporation de l'éther, CLAES-SON obtint une huile incolore incristallisable à odeur faible.

Quelques années après P. KLASON et T. CARLSON ⁽¹⁾ déclarent « qu'il n'est pas difficile de transformer presque quantitativement l'acide chloracétique en acide thioglycolique ». Ils utilisent également la formation de thioglycolate de potassium à partir de l'acide monochloracétique et du sulfhydrate de potassium ; mais ils constatent que le rendement en acide thioglycolique augmente en raison inverse de la concentration. Ils isolent cet acide à l'état de thioglycolate de baryum cristallisant facilement en milieu ammoniacal très dilué. Le précipité essoré est traité par une solution diluée d'acide chlorhydrique, qui libère l'acide thioglycolique. La solution aqueuse est épuisée à l'éther. Par distillation fractionnée dans le vide, ils obtiennent l'acide pur, bouillant à 107°-108° sous 16 mm. et de densité spécifique 1,3253.

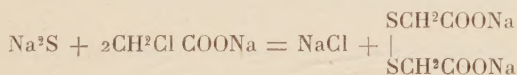
L'année suivante P. FRIEDLAENDER et A. CHWALA ⁽²⁾ indiquaient une méthode de préparation fondée sur un tout autre principe : préparation de l'acide dithiodiglycolique que l'on transforme ensuite en acide thioglycolique par hydrogénation.

La même année un procédé analogue fait l'objet d'un brevet de fabrication industrielle ⁽³⁾.

Parmi ces méthodes, la technique de KLASON-CARLSON ne nous a jamais donné entière satisfaction, soit à cause d'une cristallisation difficile, soit au point de vue rendement. Aussi nous lui avons préféré la technique de FRIEDLAENDER et CHWALA à laquelle cependant nous avons apporté quelques légères modifications.

PRÉPARATION DE L'ACIDE THIOGLYCOLIQUE. — Technique de FRIEDLAENDER et CHWALA ⁽⁴⁾ légèrement modifiée.

PRINCIPE. — On prépare l'acide dithiodiglycolique à partir du monochloracétate de sodium et d'un polysulfure



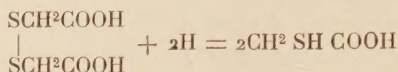
⁽¹⁾ *D. ch. G.*, 1906, t. 39, p. 732-738.

⁽²⁾ *Monatsh. für Chem.*, 1907, t. 28, p. 247-280.

⁽³⁾ KALL et Cie, *D. R. P.*, 194039.

⁽⁴⁾ *Monatsh. für Chem.*, 1907, t. 28, p. 247-280.

puis on scinde la molécule par l'hydrogène naissant



MODE OPÉRATOIRE.

1° *Préparation de l'acide dithiodiglycolique.*

Dans un ballon pyrex de 1 litre 5, peser

144 gr. de monosulfure de sodium cristallisé (Na^2S , $9\text{H}^2\text{O}$)
18 gr. soufre en fleur
25 gr. d'eau

faire bouillir jusqu'à dissolution.

Dans la solution de polysulfure chaude, verser en agitant mécaniquement une solution aqueuse de 120 gr. d'acide monochloracétique cristallisé rigoureusement neutralisé avec la quantité exacte de lessive de soude concentrée 50,50 gr. soude alcoolique dissous dans 600 cm^3 d'eau. Vérifier la neutralité à l'hélianthine.

Il se produit une vive réaction fortement exothermique.

La réaction est terminée quand une prise d'essai acidulée ne dégage plus d'hydrogène sulfuré ou ne précipite plus de soufre (ce qui serait dû à une quantité insuffisante d'acide monochloracétique).

Verser alors la solution de dithiodiglycolate de soude dans un excès d'acide sulfurique (85 cm^3 d'acide à 50 p. 100).

Epuiser la solution aqueuse par trois traitements à l'éther.

Distiller au B. M.

L'éther abandonne ainsi un liquide sirupeux formé d'acide dithiodiglycolique souillé d'une petite quantité d'eau qui le lendemain sera transformé en une masse solide par cristallisation.

2° *Préparation de l'acide thioglycolique.*

L'acide dithiodiglycolique est dissout dans la quantité théorique d'acide sulfurique à 30 p. 100 nécessaire à son dédoublement (34 cm^3 acide, 70 cm^3 eau) (1). Ajouter peu à peu du zinc en poudre en quantité supérieure à la théorie environ cinq fois (quantité théorique

(1) Weyl, t. 2, p. 305.

41 gr. 50) (Pour faciliter l'attaque du zinc commercial il est préférable de le laver à l'éther). La réduction demande plusieurs semaines, elle est activée par agitation. Quand la réaction arrive à sa fin, le milieu devient neutre et il se précipite un sel blanc, qui est du thioglycolate de zinc. Il faut alors aciduler nettement en agitant, filtrer et épuiser à trois reprises par l'éther. Il est d'ailleurs possible de suivre l'épuisement de la solution aqueuse avec la réaction d'ANDREASCH⁽¹⁾. En principe on utilise une réaction colorée due à la transformation d'acide thioglycolique en acide dithiodiglycolique.

Voici comment il faut pratiquer cet essai : la solution d'acide est additionnée d'une goutte de perchlorure de fer très dilué, il se produit une belle coloration bleue indigo fugace ; celle-ci peut être confirmée par une coloration rouge foncé par simple addition d'ammoniaque jusqu'à alcalinité (il est alors indispensable de ne pas opérer en présence d'un excès de perchlorure de fer, car il y aurait précipitation d'oxyde de fer qui masquerait cette dernière coloration).

PURIFICATION DE L'ACIDE THIOGLYCOLIQUE : par distillation fractionnée dans le vide : sous 18 mm., il distille à 110°.

Rendement 85 à 95 p. 100.

L'acide thioglycolique ainsi obtenu par distillation dans le vide a été soumis à différents essais :

Densité : nous avons trouvé comme densité spécifique 1,325.

Détermination du poids moléculaire : cette opération a été effectuée :

1° par acidimétrie,

2° par iodométrie.

1° Une prise d'essai connue d'acide thioglycolique est saturée par la soude en présence de tournesol d'orcine. Du nombre de centimètres cubes de soude nécessaires, on déduit le poids moléculaire

$$\text{Prise d'essai } \frac{0,66 \times 25}{1000} \quad n \text{ cm}^3 \text{ NaOH N/10} = 0,72$$

trouvé 91,8

théorie 92

KLASON et CARLSON ont montré que ces thioacides sont dosables à

Remarque : la transformation de l'acide dithiodiglycolique en acide thioglycolique exige un mois environ, à moins d'une agitation constante.

l'iode comme le sont les sulfhydrates ⁽¹⁾ en solution neutre, acide ou alcaline.



Prise d'essai $\frac{0,66 \times 100}{1000}$	$n \text{ cm}^3 \text{ I N}/10 = 14,4 \text{ cm}^3$
trouvé 91,7	théorie 92

Ces chiffres nous ont permis de conclure à l'identité des produits obtenus par CLAEISSON et par nous.

PROPRIÉTÉS : liquide huileux, incolore, possédant une odeur de mercaptan très nette,

distillant sans altération à 110° sous 18 mm., donnant lieu à une coloration avec le perchlorure de fer (Réaction d'Andreach) détaillée plus haut,

donnant également lieu à une réaction colorée avec le nitroprussiate de sodium en milieu alcalin : réaction que BARBER attribue à ses thioarsinites ; et qui nous semble due à la présence du groupement mercaptan de la molécule, comme en attestent les faits suivants :

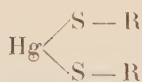
1° La réaction exige un milieu alcalin.

a) L'acide thioglycolique en solution aqueuse, additionné de quelques gouttes d'une solution à 0 gr. 50 p. 100 de nitroprussiate de sodium donne une réaction négative ;

b) l'acide thioglycolique en solution aqueuse, additionné d'une quantité suffisante de lessive de soude pour rendre le milieu alcalin au tournesol et de quelques gouttes de solution de nitroprussiate de sodium développe une magnifique coloration rouge sang, qui s'atténue peu à peu.

2° La réaction est due au groupement mercaptan.

a) Nous avons bloqué l'hydrogène du groupement sulfhydryle par le mercure en additionnant de sublimé en solution aqueuse et en excès, une solution aqueuse d'acide thioglycolique. Le précipité de



est additionné d'une petite quantité d'eau, puis de lessive de soude jusqu'à alcalinité, il y a dissolution du précipité à froid. L'addition de nitroprussiate ne donne plus de réaction rouge sang.

⁽¹⁾ *D. ch. G.*, 1906, t. 39, p. 738-742.

b) D'autre part nous avons fait le sel de zinc à partir du carbonate de zinc et de l'acide thioglycolique. Ce sel ($\text{CH}_2\text{SHCOOZn}$) dissous dans l'eau chaude, puis additionné après refroidissement de quelques gouttes de lessive de soude et de nitroprussiate donne une coloration rouge sang.

Les conditions requises pour obtenir cette réaction de coloration avec l'acide thioglycolique sont donc :

1^o être en milieu alcalin,

2^o être en présence d'un groupement mercaptan libre.

Nous verrons, par ailleurs, au moment de l'étude des thioarsinites, que ceux-ci ne donnent une réaction avec le nitroprussiate de sodium que s'ils ont subi une hydrolyse, qui régénère un groupement sulfhydrile.

CHAPITRE II

AMIDE THIOGLYCOLIQUE

Bien qu'utilisée en 1929 par H. J. BARBER (*loc. cit.*) pour l'identification des acides arsiniques, nous n'avons trouvé dans la littérature que des renseignements très vagues sur sa préparation. SCHULTZE ⁽¹⁾ en 1865 l'obtint à côté de la diamide de l'acide thiodiglycolique. En 1906 KLASON et CARLSON ⁽²⁾ signalaient sa formation « par action prolongée de l'ammoniaque concentré sur l'éther éthylique à la température ordinaire en tube scellé dans une atmosphère d'azote. Après évaporation sur le vide sulfurique, il se forme des aiguilles cristallines blanches facilement solubles dans l'eau et l'alcool. Point de fusion 52°; odeur faible, bientôt s'oxyde à l'air en dithiodiglycolamide ».

Ainsi nous fûmes amené à préparer l'éther éthylique de l'acide thio-glycolique.

PRÉPARATION DE L'ÉTHER ÉTHYLIQUE DE L'ACIDE THIOGLYCOLIQUE. — Ici nous avons utilisé la technique de BRUNNER ⁽³⁾.

Acide thioglycolique	30 cm ³
Alcool éthylique absolu	90 cm ³
Acide sulfurique	9 cm ³

Porter au bain-marie bouillant, avec réfrigérant à reflux 4 à 5 heures. Distiller l'excès d'alcool, puis précipiter l'éther formé par l'eau. Transvaser dans une ampoule à décantation. Reprendre par l'éther sulfurique qui est lavé avec une solution de carbonate de soude, puis finalement à l'eau.

⁽¹⁾ *Zeits. f. Chem.*, 1865, t. 8, p. 73-79.

⁽²⁾ *D. ch. G.*, 1906, t. 39, p. 732-738.

⁽³⁾ *Arch. f. Exp. Pathol. und Pharm.*, 1912, t. 68, p. 193.

Evaporer l'éther sulfurique.

Purification : par distillation dans le vide.

L'éther éthylique de l'acide thioglycolique distille à 65° sous 17-18 mm.

Rendement 80 à 90 p. 100.

PROPRIÉTÉS : l'éther ainsi obtenu est un liquide huileux incolore à odeur extrêmement forte et pénétrante.

PRÉPARATION DE L'AMIDE.

L'éther éthylique obtenu, nous avons cherché avec l'aide des renseignements bien imprécis cités plus haut, une préparation donnant un bon rendement en amide.

En premier lieu, nous avons fait passer un courant de gaz ammoniac sec dans de l'éther éthylique en solution alcoolique sans prendre de précautions spéciales. Nous avons obtenu ainsi un produit, qui après plusieurs cristallisations dans l'eau chaude, fondait à 150°, corps que nous avons reconnu comme étant le produit d'oxydation de l'amide cherchée : la dithiodiglycolamide.

Nous avons repris la même expérience dans un ballon soustrait au contact de l'air par un passage prolongé de gaz ammoniac sec, puis nous avons introduit avec un tube à brome une solution alcoolique très diluée d'éther éthylique sans interrompre le courant d'ammoniac. Le courant gazeux fut prolongé jusqu'à excès et le ballon mis sous la cloche à vide. Au bout d'un mois, nous obtenions par évaporation des cristaux fondant à 52° au bloc Maquenne, puis se resolidifiaient sur le bloc même où ils ne fondaient plus que vers 150°.

Le produit ainsi obtenu, abandonné à l'air une heure, était presque totalement transformé en dithiodiglycolamide, ce qui nous fut indiqué par un point de fusion qui s'éleva aux environs de 150°.

Nous fûmes dès lors amené à chercher l'utilisation directe de l'amide en solution aqueuse pour la caractérisation des acides arsiniques. D'où la préparation suivante :

Dans un ballon pyrex de 200 cm³, peser

12 gr. d'éther éthylique de l'acide thioglycolique distillant dans le vide à 65°,

36 gr. solution aqueuse ammoniacale du commerce

et boucher hermétiquement avec un bouchon de liège. Pour faciliter le contact entre ces deux couches non miscibles, nous avons agité le ballon avec un appareil électrique. Au bout de 3 à 4 heures la liqueur devint homogène. Cette dissolution a entraîné une contraction notable et nous avons observé au débouchage du ballon un certain degré de vide. La solution aqueuse fut aussi rapidement que possible divisée en trois parties : la première, mise dans le vide sulfurique (dès le contact de l'air, la solution incolore devient rose : modification chimique tendant vers la formation de dithioglycolamide). Par évaporation, nous avons obtenu de très beaux cristaux incolores de thiolacétamide (thioglycolamide) fusible à 52°, très altérables au contact de l'air même sec.

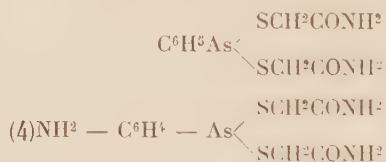
La seconde et la troisième partie furent immédiatement mises en contact selon la méthode de BARBER (*loc. cit.*) avec quelques acides arsiniques caractérisés par lui.

« Dans les cas normaux, dit-il, l'acide arsinique est ajouté à la solution aqueuse chaude de thiolacétamide (4 molécules) ; l'acide est dissous et le thioarsinite cristallise par refroidissement ».

Purification du thioarsinite : par cristallisation dans l'eau acétique.

Avec l'acide phénylarsinique, nous avons obtenu un corps fondant à 129-130°.

Avec l'acide 4 amino-phénylarsinique un corps fondant à 145° : complexes déjà étudiés par Barber.



Nous avons donc bien retrouvé et obtenu la thiolacétamide de Barber. A l'usage ce réactif s'est révélé peu maniable, car trop facilement oxydable, même en utilisant une préparation extemporanée.

Nous avons alors orienté nos travaux à la recherche d'un corps possédant le même groupement sulfhydrile susceptible de se combiner aux acides arsiniques ; mais ne possédant plus cette oxydabilité. Nous nous sommes adressé à un dérivé substitué dans le radical amide qui,

de ce fait, s'est montré être très facilement maniable à cause de sa stabilité au contact de l'air.

Nous avons préparé la thioglycolanilide.

Ce corps avait déjà été signalé à différentes reprises dans la littérature chimique comme produit de décomposition de l'acide de JAGER (acidi feniltiodantoinici). En 1898 RIZZO NICCOLO ⁽¹⁾ lui attribuait un point de fusion de 106°-107°; en 1902 BECKURTS et FRERICHS ⁽²⁾ celui de 111°-112°. Quant à la dithiodiglycolanilide ces trois auteurs étaient d'accord pour lui attribuer un point de fusion de 161°.

Restait à trouver une préparation facile donnant de bons rendements.

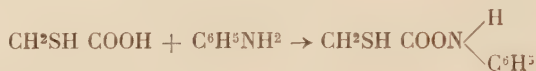
(¹) *Gazz. chim. Ital.*, 1898, t. 28, p. 356-370.

(²) *Journ. für prakt. Chem.*, 1902, t. 66 (neue folge), p. 172-193.

CHAPITRE III

THIOGLYCOLANILIDE

PRÉPARATION. — *Principe* : par action de l'aniline sur l'acide thioglycolique



qui par déshydratation est transformé en amide



Technique. — Dans un vase pyrex à fond plat nous avons pesé :

92 gr. d'acide thioglycolique
100 gr. d'aniline récemment distillée

Nous avons disposé sur le ballon une colonne de Vigreux de 10 cm. servant à condenser les vapeurs d'aniline. Nous avons chauffé au bain d'huile à 150° pendant 2 à 3 heures puis à 225° pendant une heure (en terminant l'opération) à vase ouvert. Par refroidissement nous avons obtenu une masse solide jaunâtre d'anilide souillée d'aniline.

Purification : par dissolution dans l'eau bouillante privée d'air par ébullition et cristallisation par refroidissement.

Rendement après purification : 75 à 85 p. 100.

Nous isolâmes ainsi de belles aiguillies blanches fondant au bloc Maquenne à 110° instantané. Une nouvelle cristallisation, après dissolution dans l'eau bouillante privée d'air par ébullition, nous a fourni des aiguilles fondant à 111°-112° ; à l'évaporation, les eaux mères abandonnèrent un produit fondant à la même température. Nous étions donc en présence d'un corps pur.

Nous avons caractérisé ce produit en démontrant :

- 1° qu'il n'est pas un sel ammoniacal,
- 2° qu'il est une amide,
- 3° qu'il a conservé un groupement sulfhydrile,
- 4° en déterminant le poids moléculaire par iodométrie.

1° *Ce n'est pas un sel ammoniacal.*

Une solution aqueuse d'anilide a été acidulée par l'acide chlorhydrique à froid et épuisée à l'éther. Dans le cas d'un sel ammoniacal, l'acide thioglycolique sera mis en liberté ; et il sera possible de caractériser la présence d'acide thioglycolique dans la solution étherée, or toutes les réactions faites dans ce but sont restées négatives. D'ailleurs l'évaporation de l'éther ne fournissait aucun résidu. Il n'y avait donc eu aucune décomposition du produit qui n'était, par suite, pas un sel ammoniacal. D'autre part ce corps en solution aqueuse ne donnait aucune coloration avec le réactif de Nessler.

2° *C'est un amide.*

Une solution aqueuse d'anilide est acidulée par l'acide chlorhydrique et portée au bain-marie bouillant pendant 2 heures. Dans le cas d'une amide, il y aura mise en liberté d'acide thioglycolique et formation de chlorhydrate d'aniline. Nous avons montré que la réaction a bien lieu suivant ce cycle en caractérisant l'acide thioglycolique et l'aniline, et que par suite le corps étudié est une amide.

a) Caractérisation de l'acide thioglycolique.

La solution aqueuse est épuisée à l'éther et décantée. La réaction d'Andreac'h, pratiquée sur la solution étherée, a été positive.

b) La solution aqueuse de chlorhydrate d'aniline a été neutralisée et par addition d'une solution d'hypochlorite de soude, il se développa une coloration rouge violacée, qui vira au bleu (réaction de la mauvéine).

Nous avons donc bien obtenu une amide.

3° *Ce produit est un mercaptan.* Si à une solution alcoolique de ce corps on ajoute une solution alcoolique de sublimé on obtient un précipité blanc, auquel un dosage de mercure à l'état de sulfure nous permet d'attribuer la formule



Prise d'essai	0,241
Quantité théorique de sulfure de mercure correspondant à cette prise d'essai.	0,105
Quantité trouvée.	0,104
Prise d'essai	0,250
Quantité théorique	0,109
Quantité trouvée.	0,1085

4^e Détermination du poids moléculaire par iodométrie.

Grâce à la présence du groupement sulfhydryle, l'acide thioglycolique pouvait être titré à l'iode ⁽¹⁾, notre corps possédant la même fonction pourra être évalué de la même façon, ce qui nous permettra de calculer le poids moléculaire de notre produit.

Technique du dosage :

Une prise d'essai de 0 gr. 10 est dissoute dans 25 cm³ d'alcool à 95° ; il est ajouté un excès de solution décimormale d'iode (20 cm³). Après un contact 20 minutes, on titre l'excès d'iode par une solution décimormale d'hyposulfite.

Prise d'essai.	0,109	1 N/10 consommé	6,52 cm ³
Quantité trouvée	0,109	P. M. 167 (théorie 167).	
Prise d'essai.	0,118	1 N/10 consommé	7,10 cm
Quantité trouvée	0,119	P. M. 166,5 (th. 167).	

Le lendemain la solution laissait déposer des cristaux de dithiodiglycolanilide qui, après dessiccation, fondaient au bloc Maquenne à 164°.

Nous avons donc obtenu, ainsi que l'attestaient les chiffres fournis par le dosage à l'iode, le corps isolé la première fois par Rizzo Niccolo, mais dans ce cas, avec un bon rendement. Seul le point de fusion de la dithiodiglycolanilide différait légèrement. Une étude plus complète de ce corps nous montrera que les précédents auteurs ne l'avaient pas isolée à l'état pur.

PROPRIÉTÉS DE LA THIOLYCOLANILIDE. — Aiguilles blanches, odeur faible, mais tenace.

Peu soluble dans l'eau froide (1 gr. p. 100 à 0°-5°).

Peu soluble eau acétique.

(1) *D. ch. G.*, 1906, t. 39, p. 732-738.

Soluble éther alcool et acétone.

Point de fusion au bloc Maquenne : 111^o-112^o.

Stable au contact de l'air sec ; mais se transforme en dithiodiglycol-anilide par simple exposition à la vapeur d'eau bouillante. Aussi est-il nécessaire de priver d'air par ébullition l'eau utilisée à sa dissolution.

Non distillable dans le vide. Une solution aqueuse donne une coloration verte fugace avec le perchlorure de fer ; suivie de l'apparition d'un précipité cristallin de dithiodiglycolanilide.

Une solution aqueuse donne à froid en milieu alcalin une coloration rouge sang avec une solution de nitroprussiate de soude (voir acide thioglycolique).

CHAPITRE IV

DITHIODIGLYCOLANILIDE

PRÉPARATION. — *Principe* : oxydation de la thioglycolanilide.

1° PAR L'ACTION DE L'IODE. — 10 gr. d'anilide en solution aqueuse furent mis en contact avec un excès d'iode dissous dans de l'iodure de potassium, excès reconnu à une coloration jaune persistante ; puis l'excès d'iode enlevé par une trace d'hyposulfite. Le précipité formé fut recristallisé dans l'alcool, nous avons obtenu ainsi un produit fondant au bloc Maquenne à 161° : température indiquée par les auteurs comme étant le point de fusion de la dithiodiglycolanilide. Après recristallisation dans des solvants différents : alcool éthylique, alcool amylique, acétate d'éthyle, le point de fusion constant obtenu au bloc Maquenne fut de 164°.

2° PAR L'ACTION DU PERCHLORURE DE FER. — Le corps obtenu par l'action du perchlorure de fer fut identique à celui obtenu par l'iode.

PROPRIÉTÉS : longues aiguilles blanches, fondant à 164° instantané au bloc Maquenne.

Très peu soluble dans l'eau même bouillante et l'eau acétique.

Soluble alcool éthylique à 95° (approximativement 0,4 p. 100 à 5°, 5 p. 100 à l'ébullition).

Soluble acétone (approximativement 2,60 p. 100 à 5°).

Ne réduit pas le perchlorure de fer.

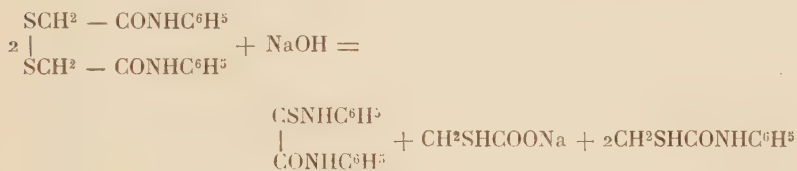
Ne précipite pas par le bichlorure de mercure et ne donnant aucune combinaison avec lui.

Précipite par l'azotate d'argent à froid. Ce précipité diffère de celui formé avec la thioglycolanilide en ce qu'il disparaît par chauffage (Rizzo, *loc. cit.*).

Une solution aqueuse de dithiodiglycolanilide faite à chaud et

additionnée après refroidissement de lessive de soude et de quelques gouttes d'une solution de nitroprussiate de soude ne donne aucune coloration rouge sang.

Si au contraire on dissout à chaud la dithiodiglycolanilide dans de l'eau alcalinisée par la soude et que l'on ajoute ensuite du nitroprussiate, on obtient une coloration rouge sang, ce qui ne fait que confirmer la réaction d'hydrolyse de la dithiodiglycolanilide sous l'action de la soude donnée par FRERICHS et WILDT ⁽¹⁾.



⁽¹⁾ *Liebigs Ann.*, 1908, t. 360, p. 105-127.

CHAPITRE V

PRÉPARATION DES ACIDES ARSINIQUES, CHLORURES ET OXYDES D'ARSINES CORRESPONDANTS

Ces derniers composés sont particulièrement difficiles à manipuler à cause de leur toxicité. Nous avons utilisé des gants de caoutchouc et un masque anti-arsine tout en ayant à proximité une solution d'eau de javel en cas de brûlure soupçonnée ; car en général celles-ci ne se révèlent que dans les 48 heures.

PRÉPARATION DE L'ACIDE MÉTHYLARSINIQUE ET DE L'OXYDE DE MÉTHYLARSINE. — L'acide méthylarsinique ne fut pas à proprement parler préparé par nous. Ce fut à partir de son sel officinal : l'arrhénal : méthylarsinite de sodium cristallisé avec 5 molécules d'eau que nous avons préparé l'oxyde correspondant suivant la technique de AUGER ⁽¹⁾.

Principe : on réduit l'acide méthylarsinique par l'anhydride sulfureux, puis on isole l'iodure de méthylarsine formé, qui est lui-même transformé en oxyde par traitement avec le carbonate de sodium.

TECHNIQUE. — On pèse :

20 gr. méthylarsinate de sodium
25 gr. d'iodure de potassium
50 gr. d'eau distillée

Après dissolution on additionne à froid

15 gr. d'acide chlorhydrique

(¹) *C. R.*, 1906, t. 142, p. 1151-1153.

et on fait passer un courant d'anhydride sulfureux en refroidissant.

Il se forme un dépôt huileux. Lorsque le liquide n'absorbe plus d'anhydride sulfureux, on l'additionne d'une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique (15 gr.) pour précipiter tout l'iodure. Celui-ci se solidifie par refroidissement vers 15°-20°. On décante la liqueur surnageante et on lave l'iodure à l'acide chlorhydrique dilué de son volume d'eau. Nous avons obtenu 20 gr. 10 d'iodure sous forme d'aiguilles jaunes fondant à 25°.

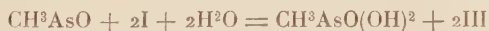
Rendement peu différent de 81 p. 100 lui-même très voisin de celui obtenu par AUGER : 85 p. 100.

« L'iodure de méthylarsine sec est dissous dans de la benzine et traité par un excès de carbonate de soude (10 gr.) au réfrigérant ascendant. Lorsque la solution benzénique est décolorée, on la décante, puis on lave la partie saline au benzène et on distille le solvant. Le résidu contenu dans le ballon cristallise immédiatement et fournit l'oxyde pur après enlèvement des dernières traces de benzène par l'action du vide ».

Nous avons obtenu 6 gr. de produit ce qui nous donnait l'excellent rendement de 97,5 p. 100 très voisin du rendement théorique donné par AUGER.

PROPRIÉTÉS. — Il se présente en cristaux cubiques fondant aux environs de 95°, possédant une odeur d'*assa foetida*, soluble dans l'eau, l'éther, le sulfure de carbone, le benzène et l'alcool chaud (1). Il est entraînable par la vapeur d'eau.

Son point de fusion imprécis ne pouvant faire connaître son degré de pureté exact, nous avons pratiqué un dosage, dont la technique a été mise au point par M. le Professeur BOUGAULT (2) (3).



Technique utilisée : Dans un flacon éméri introduire une prise d'essai de 0,10 gr. d'oxyde de méthylarsine, puis 80 cm³ d'alcool à 95° qui dissout l'oxyde. Ajouter un excès d'iode. La réaction est instantanée. Mal-

(1) *Liebigs Ann.*, 1853, t. 107, p. 257-293.

(2) *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1907, 6^e série, t. 26, p. 13-20.

(3) *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1907, 6^e série, t. 26, p. 193-194.

gré tout, nous n'avons jamais opéré notre titrage en retour par l'hyposulfite, qu'au bout de 20 minutes.

Prise d'essai.	0,157 gr.	I N/10, consommé.	29,6 cm ³
Quantité retrouvée.			0,157 gr.
P. M. théorie			106
Treuvé			106
Prise d'essai.	0,171 gr.	I N/10, cons.	32,1 cm ³
Quantité retrouvée			0,170 gr.
P. M. trouvé			106,5

Nous disposions donc d'oxyde de méthylarsine chimiquement pur.

PRÉPARATION DE L'ACIDE PHÉNYLARSINIQUE DU CHLORURE ET DE L'OXYDE CORRESPONDANT

PRÉPARATION DE L'ACIDE. — Nous avons utilisé une technique que nous a communiquée M. le Professeur BOUGAULT.

Principe : Greffer l'arsenic sur la molécule par l'intermédiaire d'un diazoïque.

Technique :

100 gr. d'aniline fraîchement distillée

sont ajoutés à une solution aqueuse de

300 gr. d'acide chlorhydrique

400 gr. d'eau

On refroidit à — 5° avec un mélange de glace et de sel ; puis en agitant mécaniquement on ajoute peu à peu, en maintenant la température au-dessous de — 5° une solution de

80 gr. de nitrite de sodium à 93 p. 100

200 gr. d'eau

(Il est indispensable de ne pas laisser la température s'élever à plus de — 3° et de la laisser redescendre à — 5° avant de faire une nouvelle addition).

On abandonne le diazoïque 2 à 3 heures avant de l'utiliser ; et au moment de l'emploi, on ajoute

3 gr. de sulfate de cuivre

eau Q. S. pour dissoudre

D'autre part on pèse

225 gr. d'anhydride arsénieux

que l'on dissous à l'ébullition dans une solution de

375 gr. de carbonate de sodium sec

1500 gr. d'eau

enfin on ajoute 3 gr. de sulfate de cuivre.

On verse peu à peu la solution de diazoïque dans le soluté d'arsénite maintenu à 50° en agitant mécaniquement.

L'opération terminée, on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à neutralité, puis un excès (200 gr.) ce qui provoque une précipitation. Enfin on essore, puis on concentre le filtrat à 3.000 cm³.

Par refroidissement nous avons recueilli 160 gr. d'un précipité cristallin constitué par de l'acide phénylarsinique à peu près pur. Une nouvelle concentration nous donna une autre quantité d'acide, celle-là très impure.

PURIFICATION. — De la première portion : par dissolution dans l'eau chaude et refroidissement ;

de la deuxième portion : même traitement, mais après s'être débarrassé de la plus grande partie des impuretés celles-ci donnaient lieu à un abondant précipité noir avec le réactif de Bougault, qui indique la présence d'acide arsénieux.

En principe titrer dans une prise d'essai l'anhydride arsénieux par l'iode en milieu alcalin (bicarbonate de potassium). Puis oxyder sur la totalité du produit l'anhydride arsénieux par une quantité correspondante d'eau de javel ; faire le sel de sodium avec le carbonate de sodium ; il s'est formé du $C^6H^5AsO(ONa)^2$ et de AsO^4Na^2 . On libère les acides de leurs sels par l'acide chlorhydrique. L'acide phénylarsinique précipite ; l'acide arsénique reste en solution.

PROPRIÉTÉS (1). — Aiguilles incolores.

Peu solubles eau froide.

Soluble eau chaude, alcool.

Commence à se ramollir au bloc Maquenne vers 158°.

Pour connaître son degré de pureté exact, ce qu'était incapable de nous fournir le point de fusion trop imprécis, nous avons pratiqué le

(1) *Liebigs Ann.*, 1902, t. 320, p. 271-344.

dosage suivant une technique qui nous a été communiquée par M. le Professeur BOUGAULT.

Technique du dosage. — Dans une ampoule à décanter, mesurer 30 cm³ de la solution chlorhydrique d'acide hypophosphoreux Codex, y dissoudre une prise d'essai de 0,20 à 0,30 gr. On y ajoute ensuite un petit cristal d'iodure de potassium comme catalyseur. Après 3/4 d'heure, la réaction est terminée, l'acide phénylarsinique est transformé en dichlorophénylarsine. On ajoute 20 cm³ de benzine (exactement mesurés) et on agite fortement pour dissoudre la dichlorophénylarsine. On décante le liquide sous-jacent et on prélève 10 cm³ de la solution benzénique auxquels on ajoute 20 cm³ d'une solution décinormale d'iode. Après agitation, on titre l'iode resté libre par l'hyposulfite de sodium décinormal.

Dans le cas où l'acide phénylarsinique est souillé d'anhydride arsénieux, on en est averti par l'arsenic en poudre noir qui reste en suspension dans la benzine; il est alors nécessaire de le séparer par filtration avant de prélever les 10 cm³ sur lesquels on effectue le titrage.

Cette réaction s'écrit



Prise d'essai.	0,163	I N/10	7,66 cm ³
Quantité retrouvée.	0,155		

soit 95 p. 100 d'acide phénylarsénique pur

Prise d'essai.	0,215	I N/10	10,1 cm ³
Quantité retrouvée.	0,207		

soit 96 p. 100 d'acide phénylarsénique pur

PRÉPARATION DU CHLORURE CORRESPONDANT. — *Principe* : Réduction de l'acide phénylarsinique en chlorure de phénylarsine par l'anhydride sulfureux et décomposition du chlorure par le carbonate de sodium ⁽¹⁾.

Technique. — Dans une ampoule à décanter

20 gr. d'acide phénylarsinique
20 cm³ d'alcool éthylique à 95°
70 cm³ d'acide chlorhydrique

une trace d'iode comme catalyseur.

⁽¹⁾ *Liebigs Ann. (loc. cit.).*

Maintenir le liquide à 60° et faire passer un courant d'anhydride sulfureux. Très rapidement il se sépare un liquide huileux très lourd, que l'on recueille facilement au fur et à mesure de sa formation ; c'est du chlorure de phénylarsine. L'opération demande tout au plus une demi-heure.

Purification : par distillation dans le vide ; ce qui évite une distillation dans un courant d'anhydride carbonique à la température ordinaire.

Poids théorique . . .	18 gr. 8	Poids trouvé . . .	16 gr.
-----------------------	----------	--------------------	--------

Le produit ainsi obtenu est un liquide incolore qui dès la température ordinaire est extrêmement irritant pour la peau.

PRÉPARATION DE L'OXYDE CORRESPONDANT. — Sous une hotte à fort tirage, le chlorure de phénylarsine (16 gr.) transvasé dans un ballon de 250 cm³ et coiffé d'un petit entonnoir, est recouvert d'une petite quantité d'eau, puis additionné peu à peu de carbonate de sodium en excès (100 cm³ d'une solution à 30 p. 100). Cette addition doit être assez lente pour éviter tout entraînement du chlorure de phénylarsine par le gaz carbonique dégagé. Pour terminer l'opération, on chauffe une demi-heure le ballon, surmonté d'un réfrigérant à reflux, au bain-marie bouillant. Après refroidissement, on sépare le gâteau solide de la liqueur aqueuse. Il est constitué par de l'oxyde impur.

Purification. — Les auteurs emploient pour sa purification une cristallisation à partir d'une solution d'alcool bouillant. Nous nous devons ici de signaler un fait que nous n'avons trouvé nulle part dans la littérature : en dehors de la difficulté inhérente à cette dissolution à cause des vapeurs très irritantes, qui sont susceptibles de se diffuser dans l'atmosphère, ce produit difficilement soluble dans l'alcool chaud cristallise difficilement à froid. Nous avons pratiqué cette dissolution sous une hotte au bain-marie et au réfrigérant à reflux légèrement obturé par un bouchon de coton hydrophile. Voulant dans la suite récupérer la quantité d'oxyde restée en dissolution alcoolique, nous avons distillé l'excès d'alcool dans le vide. Au lieu de 8 gr. qui étaient en solution, nous avons seulement retiré 1 gr. 20. Le reste fut entraîné par la vapeur d'alcool ; une petite quantité de vapeurs

insuffisamment condensée passa dans la trompe et de là dans l'atmosphère ; ce qui nous fut décelé par les effets irritants sur toutes les muqueuses et en particulier sur les parties génitales. Le rendement était nettement mauvais (7 gr. au lieu de 14 gr. 30).

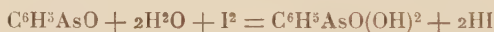
L'alcool récupéré fut additionné d'éther jusqu'à précipitation.

Dans une autre opération le gâteau provenant de l'action du carbonate de sodium sur le chlorure de phénylarsine fut simplement lavé à l'éther.

Nous obtenions un produit blanc amorphe à odeur d'anis et fondant vers 119°-120° s'il était cristallisé dans l'alcool ; mais n'ayant aucune odeur et fondant à 129°-130° quand il avait été lavé à l'éther : fait d'ailleurs signalé par des auteurs étrangers ⁽¹⁾. Cette odeur doit être due à une trace d'impureté enlevée par l'éther.

Nous avons soumis le produit lavé à l'éther à une évaluation à l'iode suivant une technique inspirée des travaux de M. FLEURY ⁽²⁾ sur « l'action de l'iode sur l'acide arsénieux et ses dérivés phénylés » et du dosage que nous avait indiqué M. le professeur BOUGAULT pour l'acide phénylarsinique et l'oxyde de méthylarsine.

Principe : l'iode oxydant l'oxyde de phénylarsine le transforme en acide phénylarsinique suivant l'équation



mais cette oxydation n'est totale qu'en solution alcoolique étendue : la présence d'alcool évitant l'action retardatrice de la petite quantité d'iodure de potassium introduite avec la solution aqueuse d'iode. Ce dosage s'effectue très facilement même en l'absence de bicarbonate de sodium.

Technique utilisée : Dans un flacon émeri, introduire une prise d'essai de 0 gr. 10 environ d'oxyde de phénylarsine, puis 80 cm³ d'alcool à 95° qui dissout l'oxyde. Ajouter un excès d'iode, soit 20 cm³ d'une solution décimale et laisser en contact 20 minutes. Titrer enfin l'excès d'iode par une solution d'hyposulfite de sodium.

⁽¹⁾ *Bull. Soc. Chim.*, 1927, t. 41, p. 1323-1333.

⁽²⁾ *Thèse facult. Pharm.*, 1920.

Prise d'essai.	0,126	
I N/10 consommé	13,9	cm ³
Quantité retrouvée.	0,117	
Produit pur.	94	p. 100
Prise d'essai	0,114	
I N/10 consommé	12,7	cm ³
Quantité retrouvée.	0,1065	
Produit pur.	93,5	p. 100

PRÉPARATION DES ACIDES TOLYLARSINIQUES. — Nous avons préparé les trois acides tolylarsiniques en appliquant la méthode de diazotation utilisée pour la préparation de l'acide phénylarsinique.

La proportion de Méta, Ortho ou Para toluidine fraîchement distillé à substituer aux 100 gr. d'aniline est de 115 gr. ; le reste de la préparation est exactement le même.

Nous avons ainsi obtenu l'acide ortho cristallisé en aiguilles blanches, fondant aux environs de 159°-160° ⁽¹⁾; de l'acide méta en aiguilles très légèrement rosées fondant aux environs de 150° et de l'acide para cristallisé en longues aiguilles bien blanches se décomposant sans fondre à partir de 300°.

Nous avons alors appliqué aux acides tolylarsiniques le dosage de l'arsenic par l'acide hypophosphoreux chlorhydrique, que nous avait préconisé M. le professeur BOUGAULT pour l'acide phénylarsinique.

Même technique.



ACIDE ORTHO.

Prise d'essai	0,235 gr.	I N/10 cons.	10,8	cm ³
Produit pur			99	p. 100
Prise d'essai	0,206	I N/10 cons.	9,45	cm ³
Produit pur			99	p. 100

ACIDE MÉTA.

Prise d'essai	0,151	I N/10 cons.	6,55	cm ³
Produit pur			93,5	p. 100
Prise d'essai	0,223	I N/10 cons.	10,3	cm ³
Produit pur			94	p. 100

(1) *D. ch. G.*, 1878, t. 11, p. 1888-1890.

ACIDE PARA.

Prise d'essai . . .	0,215	I N/10 cons. . .	9,9 cm ³
Produit pur . . .			99,5 p. 100
Prise d'essai . . .	0,237	I N/10 cons. . .	10,95
Produit pur . . .			100 p. 100

PRÉPARATION DES CHLORURES ET DES OXYDES DE TOLYLARSINE CORRESPONDANTS. — Ils furent préparés en utilisant la méthode indiquée pour la préparation du chlorure et de l'oxyde de phénylarsine ; mais ici l'hydrolyse par le carbonate de sodium est plus difficile et demande une heure.

CHLORURE ET OXYDE D'ORTHOTOLYLARSINE ⁽¹⁾. — Le chlorure est séparé par décantation et soumis à une distillation dans le vide ; il passe vers 155°-160° sous 17 mm.

Pour sa transformation en oxyde par le carbonate de sodium, on a maintenu une heure au bain-marie bouillant le ballon, surmonté d'un réfrigérant à reflux obturé légèrement par un bouchon de coton hydrophile.

Purification : par lavage à l'éther.

Point de fusion aux environs de 145°.

Rendement : partant de 16 gr. d'acide, nous avons obtenu 15 gr. de chlorure et 11,80 gr. d'oxyde.

Pour connaître son degré de pureté exact, nous avons pratiqué une évaluation à l'iode dans des conditions analogues à celles utilisées pour l'oxyde de phénylarsine.

Technique : Une prise d'essai de 0,10 gr. environ est dissoute dans 100 cm³ d'alcool à 95° bouillant. Après refroidissement, on ajoute 20 cm³ d'une solution décimale d'iode. Au bout de 20 minutes de contact on titre l'excès d'iode par une solution titrée d'hyposulfite de sodium.

Prise d'essai. . .	0,150	I N/10 cons. . .	16,5 cm ³
Produit pur . . .			100 p. 100
Prise d'essai. . .	0,134	I N/10 cons. . .	14,7 cm ³
Produit pur . . .			99,5 p. 100

⁽¹⁾ *B. ch. G.*, 1878, t. 11, p. 1888-1890.

CHLORURE ET OXYDE DE MÉTA-TOLYLARSINE. — Préparation identique.

Le chlorure distille à 170° sous un vide de 17 mm.

L'oxyde méta fond aux environs de 160°-165°.

Rendement : partant de 10 gr. d'acide nous avons obtenu 8,50 gr. de chlorure et 7,30 gr. d'oxyde.

L'évaluation à l'iode décrite précédemment nous a donné :

Prise d'essai.	0,138	I N/10 cons.	10 cm ³
Produit pur			65,5 p. 100
Prise d'essai.	0,127	I N/10 cons.	9 cm ³
Produit pur			64 p. 100

CHLORURE ET OXYDE DE PARA-TOLYLARSINE. — Le chlorure du dérivé para est, contrairement aux deux précédents, cristallisé en tablettes incolores fondant vers 31°⁽¹⁾ et distillant dans le vide à 167° sous 17 mm.

L'oxyde correspondant est une poudre blanche fondant aux environs de 156°.

Rendement : partant de 26 gr. d'acide, nous avons obtenu 25 gr. de chlorure et 19,50 d'oxyde.

L'évaluation à l'iode nous a donné les résultats suivants :

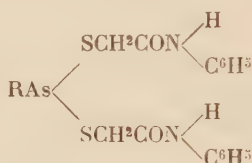
Prise d'essai.	0,226	I N/10 cons.	24,8 cm ³
Produit pur			99,5 p. 100
Prise d'essai.	0,226	I N/10 cons.	24,5 cm ³
Produit pur			99 p. 100

(1) *D. ch. G.*, 1878, t. 11, p. 1888-1890

CHAPITRE VI

COMBINAISON DES CHLORURES, DES OXYDES D'ARSINES DES ACIDES ARSINIQUES AVEC LA THIOLYCOLANILINE

Le groupement sulfhydryle de la thiolglycolanilide, comme celui de la thiolglycolamide ⁽¹⁾ est susceptible de se combiner avec l'arsenic trivalent des oxydes d'arsines en donnant un complexe de la forme :



Plusieurs techniques sont susceptibles d'être utilisées pour l'obtention de ces complexes.

Celle employée par BARBER à partir des acides est praticable en remplaçant toutefois le milieu aqueux par un milieu alcoolique et en utilisant une quantité suffisante d'alcool pour maintenir en solution la dithiolglycolanilide formée.

PRINCIPE. — L'acide arsénique dissous dans une solution alcoolique chaude est ajouté à une solution alcoolique chaude de thiolglycolanilide (4 molécules); la quantité totale d'alcool à employer étant calculée d'après la solubilité de la dithiolglycolanilide qui est de 0.80 p. 100 à 10°. Après refroidissement, il cristallise un mélange constitué par le complexe souillé d'une petite quantité de dithiolglycolanilide. Il faut :

a) ou bien faire un épuisement fractionné par l'acétone froid (le produit le plus insoluble étant le plus pur) mais ce procédé donne un mauvais rendement ;

(1) *Chem. Soc.*, 1929, t. 132, p. 1020-1024.

b) ou bien dissoudre la totalité du produit dans l'acétone bouillant et après refroidissement qui ne doit entraîner aucune cristallisation, effectuer une précipitation fractionnée par l'éther de pétrole (la première portion précipitant étant la plus pure).

Rendement : 50 p. 100 théorie.

Mais cette technique est longue et pénible, et de plus, exige 4 molécules de réactif. Aussi lui préférons-nous de beaucoup celles qui consistent à isoler le complexe à partir, non plus d'un arsenic pentavalent, mais d'un arsenic trivalent qui n'entraîne pas la formation de dithiodiglycolanilide. Ces procédés n'exigent que 2 molécules de réactif. Une simple cristallisation dans l'acétone fournit le produit pur.

1° OBTENTION DU COMPLEXE A PARTIR DE L'OXYDE D'ARSINE CORRESPONDANT. — Dans une solution alcoolique chaude de 2 molécules 25 de thioglycolanilide, verser une solution alcoolique chaude d'une molécule d'oxyde d'arsine. Le complexe formé, peu soluble dans l'alcool alors que l'anilide y est soluble, est isolé par refroidissement sous l'action de l'eau glacée. Le précipité micacé, qui se sépare de cette façon, est essoré. Il ne contient que peu d'impuretés.

Purification : par cristallisation de l'acétone anhydre bouillant et refroidissement brutal (important pour obtenir des cristaux micacés).

2° OBTENTION DU COMPLEXE A PARTIR DE CHLORURE D'ARSINE CORRESPONDANT. — Dans une solution alcoolique chaude de 2 molécules 25 de thioglycolanilide, jeter un godet contenant une molécule de chlorure d'arsine. Agiter et refroidir sous l'action d'un courant d'eau. Il se sépare un précipité micacé que l'on essore et que l'on traite au mortier par une solution de carbonate de sodium (de façon à détruire l'acide chlorhydrique formé, qui provoquerait l'hydrolyse du produit si on le reprenait directement par l'acétone). On essore à nouveau, puis on lave à l'eau. Enfin on fait cristalliser dans l'acétone.

3° OBTENTION DU COMPLEXE A PARTIR DE L'ARSINITE DE SODIUM CORRESPONDANT. — Ce procédé a l'avantage de se prêter facilement à des micro-réactions, du fait de l'insolubilité du complexe formé dans l'eau utilisée comme véhicule, mais n'est pas d'une utilisation pratique, si on veut faire entrer en réaction une grande quantité d'anilide, qui y est relativement peu soluble.

Dans une solution aqueuse chaude de thioglycolanilide utilisée en léger excès, verser une solution aqueuse chaude de chlorure ou d'oxyde d'arsine solubilisés par la soude à l'état d'arsinite. Il se forme, dès contact, un précipité que l'on essore, que l'on lave à l'eau (un excès de soude en présence de la chaleur provoquerait l'hydrolyse du complexe) et que l'on purifie par l'acétone.

PROPRIÉTÉS. — Les complexes que nous avons obtenus sont tous blancs et bien cristallisés. Ils sont stables et possèdent un point de fusion très net.

Ils sont très peu solubles dans l'eau même bouillante et une ébullition de quelques minutes ne les hydrolyse pas toujours.

Peu soluble dans l'eau acétique.

Peu soluble dans l'alcool même bouillant.

Soluble même à froid dans l'acétone.

Réaction colorée avec le nitroprussiate de soude. — Le complexe traité par l'eau à l'ébullition puis additionné à froid de soude et de quelques gouttes d'une solution de nitroprussiate de sodium ne donne aucune réaction colorée.

Si au contraire le complexe est traité à l'ébullition par l'eau alcalinisée par la soude, puis à froid additionnée de quelques gouttes de solution de nitroprussiate de sodium, il se développe une intense coloration rouge sang, identique à celle obtenue avec l'acide thioglycolique.

La première expérience prouve, que même en milieu alcalin, le complexe ne donne aucune réaction colorée ; la seconde que l'action de la soude à chaud provoque en partie l'hydrolyse du complexe (voir : résistance à l'hydrolyse).

Nous sommes donc amené à conclure avec GOUCH et KING ⁽¹⁾

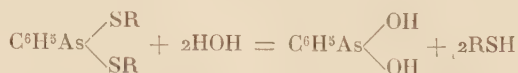
1^o que ces complexes ne donnent pas de réaction colorée avec le nitroprussiate de sodium contrairement à ce qu'indique BARBER pour ses thioarsinites ⁽²⁾ ;

2^o que cette réaction, n'étant positive qu'après l'action simultanée de la soude et de la chaleur, est due à une hydrolyse partielle du

⁽¹⁾ *Chem. Soc.*, 1930, t. 133, p. 669-694.

⁽²⁾ *Chem. Soc.*, 1929, t. 132, p. 1020-1024.

produit, qui libère un groupement mercaptan suivant vraisemblablement cette réaction :



Résistance à l'hydrolyse. — Les conditions premières de stabilité sont d'éviter dans le solvant la présence d'alcali ou d'acide fort.

Le contact de l'eau bouillante ne suffit pas en général à hydrolyser ces complexes ; mais une ébullition prolongée au bain-marie bouillant pendant 1 à 2 heures amène l'hydrolyse (ce qui nous fut démontré par la réaction suivante : une petite quantité de produits traités dans ces conditions, fut additionnée à froid de quelques gouttes de lessive de soude, puis de nitroprussiate de soude : une coloration rouge sang se développa immédiatement. Il y avait donc eu hydrolyse).

Pour certains, l'hydrolyse est très facile et a même lieu dans des solvants tels que l'alcool à 90° et l'acétone surtout sous l'action de la chaleur.

Ces produits ne sont pas susceptibles de distiller dans le vide tout au moins sous 16 mm. sans décomposition qui se manifeste par la formation de produits suffocants.

L'action de l'hypochlorite de soude, de l'iode et même celle du perchlorure de fer transforment ces complexes en acide arsinique correspondant et en dithiodiglycolanilide.

Une solution alcoolique de complexe additionnée d'une solution alcoolique de nitrate d'argent donne un précipité qui noircit rapidement au contact de l'air. Nous n'avons pas étudié la composition de ce précipité.

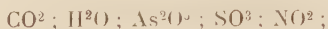
Une solution alcoolique de sublimé donne dans les mêmes conditions un précipité très lourd à aspect micacé que nous n'avons étudié que dans un seul cas : celui du dithiodiglycolanilide phénylarsinite dont nous parlerons plus loin.

Nous avons soumis tous ces corps à un dosage d'arsenic et de soufre.

DOSAGE DE L'ION ARSENIC. — La destruction de la matière organique a été faite suivant la technique de M. Débourdeaux par le persulfate

de potassium en milieu alcalin (¹). L'acide arsénique formé a été réduit par l'acide iohydrique, ce qui entraîne la formation d'une quantité correspondante d'acide arsénieux, que l'on dose par l'iode en milieu bicarbonaté.

1° *Destruction.* — On calcule la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder totalement la substance, les produits de combustion étant :



on en déduit le poids de persulfate et on majore ce poids d'au moins 10 p. 100 après avoir soustrait la quantité d'oxygène existant déjà dans le corps à analyser (Compter 0 = 16 pour 2 mol. SO^4Na = 119) (N cm^3 d'une solution à 300 p. 1000).

On calcule ensuite le nombre de valences acides dont l'oxydation amènera la formation et ainsi on peut calculer la quantité de soude à utiliser pour les saturer; puis la quantité de soude nécessaire pour saturer l'acide sulfurique libéré par la transformation en bisulfate du persulfate de soude employé.

La quantité de soude nécessaire doit être celle théoriquement utile pour saturer les valences acides et le bisulfate formés et augmentée au moins d'un dixième pour en employer un excès (X cm^3).

MODE OPÉRATOIRE. — A la prise d'essai variable suivant la teneur en arsenic, on ajoute 45 cm^3 d'eau. On verse ensuite X cm^3 de lessive de soude à 36° Baumé qui amène la dissolution totale du corps, soit à froid soit à chaud, si elle n'a pas eu lieu dans l'eau pure. Puis on ajoute à froid N cm^3 de solution de persulfate de sodium à 300 gr. par litre.

On abandonne une à deux heures à la température du laboratoire, puis on expose 4 heures au bain-marie bouillant en agitant de temps à autre. La destruction est terminée au bout de une heure, mais on prolonge la durée afin de détruire le persulfate en excès.

Dosage de l'acide arsénique formé. — On refroidit, on neutralise avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que l'addition de quelques gouttes ne provoque plus de dégagement gazeux. Puis on ajoute un

(¹) *Bull. Sc. Pharm.*, 1921, t. 28, p. 150-153.

excès de 5 à 10 cm³ d'acide chlorhydrique, et enfin 15 gr. d'iodure de potassium. On place 15 minutes au bain-marie bouillant. On refroidit.

On décolore exactement le liquide à l'aide d'hyposulfite de sodium décinormal, puis on ajoute peu à peu du bicarbonate de sodium en quantité telle qu'il en reste un gros excès non dissous.

On titre alors avec la liqueur d'iode décinormale. Du nombre de centimètres cubes employés on déduit la quantité d'arsenic.

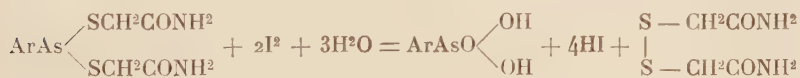
1 cm³ d'iode décinormal correspond à 3 mgr. 75 d'arsenic.

Remarque. — Une teinte jaune après l'hyposulfite décinormale provient d'une destruction incomplète.

DOSAGE DU SOUFRE. — Un dosage rapide s'offrait à nous grâce à l'action de l'iode sur ces composés.

BARBER signalait que ses thioarsinites pouvaient être dosés très rapidement en solution acétique avec une solution d'iode titrée en présence d'emploi d'amidon en milieu neutre acide ou alcalin. Il y avait une oxydation du complexe aboutissant à la formation de dithio-diglycolamide et d'acide arsinique.

La réaction s'écrivait ⁽¹⁾



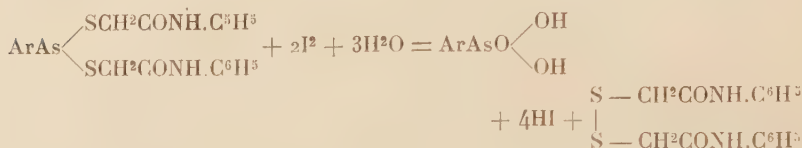
Une réaction parallèle a lieu avec nos composés et permet d'évaluer leur poids moléculaire. La technique, dans ce cas, doit être légèrement modifiée du fait de l'insolubilité de nos corps dans l'eau.

Dosage à l'iode. — Il se pratique sur 0 gr. 10 de produit que l'on dissout dans 100 cm³ d'alcool bouillant, puis après refroidissement on ajoute 20 cm³ d'une solution d'iode décinormale. Au bout de 20 minutes de contact, on titre l'excès d'iode avec une solution décinormale d'hyposulfite de sodium.

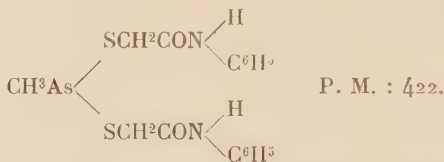
Remarque. — Par concentration partielle de la liqueur alcoolique soumise au dosage, il cristallise un corps, qui a un point de fusion

⁽¹⁾ *Chem. Soc.*, 1929, t. 132, p. 1024-1026.

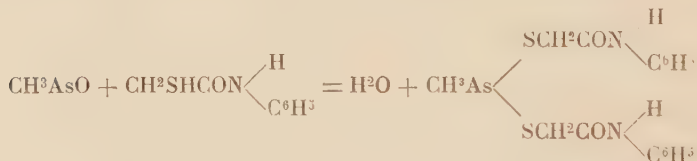
de 164° et qui mélangé à de la dithiodiglycolanilide pure fut repris par un solvant. Ce dernier abandonna des cristaux fondant de nouveau à 164°. Il y avait donc bien identité entre ces deux produits et par suite le produit isolé était de la dithiodiglycolanilide. Seule une réaction d'oxydation peut interpréter ces faits. Elle est en tous points parallèle à celle que BARBER a signalée pour ses thioarsinites. Elle s'écrit



COMPLEXE CARACTÉRISANT LE RADICAL MÉTHYLARSINE.



PRÉPARATION DU DITHIODIGLYCOLANILIDE MÉTHYLARSINITE.



Dissoudre 9,50 d'oxyde de méthylarsine dans 30 cm³ d'alcool à 95° bouillant, faire d'autre part une solution de 2 gr. thioglycolanilide dans 70 cm³ d'alcool à 95° bouillant.

Filtrer, si besoin est, pour obtenir des liqueurs claires.

Puis dans la liqueur chaude d'anilide, verser la liqueur chaude d'oxyde d'arsine. Assurer le mélange intime des liquides par agitation. Au bout de quelques minutes le complexe formé s'isole brusquement par refroidissement brutal sous l'action d'un courant d'eau.

Le précipité est essoré.

Purification : Cristallisation dans l'acétone bouillant.

PROPRIÉTÉS. — Petites paillettes nacrées très brillantes à odeur faible.

Très peu solubles dans l'alcool même bouillant.

Solubles benzine chloroforme à chaud.

Très soluble acétone bouillant, mais beaucoup moins à froid.

Le point de fusion pris sur des échantillons provenant de dissolutions dans l'acétone, le chloroforme et la benzine est de 176° (instantané) au bloc Maquenne.

Résiste assez bien à l'hydrolyse.

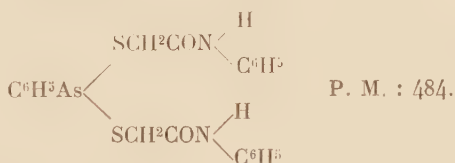
DOSAGE DE L'ARSENIC.

Prise d'essai.	0,1275	arsenic correspondant : théorie.	0,0226
		trouvé.	0,0240
Prise d'essai.	0,185	arsenic correspondant : théorie.	0,0330
		trouvé.	0,0336

DOSAGE DU SOUFRE. — Par évaluation de la molécule.

Prise d'essai	0,199	I N/10 consommé . . .	18,8 cm ³
Quantité retrouvée.	0,198	P. M. théorique . . .	422
		trouvé	423
Prise d'essai	0,113	I N/10 consommé . . .	10,6 cm ³
Quantité retrouvée.	0,112	P. M.	422
		trouvé	425

COMPLEXE CARACTÉRISANT LE RADICAL PHÉNYLARSINE.



PRÉPARATION DU DITHIODIGLYCOLANILIDE PHÉNYLARSINITE. — L'opération a été conduite suivant la technique habituelle. Pour 2 gr. d'oxyde d'arsine dissous dans 100 cm³ d'alcool à 95° il faut 4,10 gr. de thioglycolanilide dans 140 cm³ d'alcool à 95°.

Purification : Par dissolution dans l'acétone bouillant.

PROPRIÉTÉS. — Petites paillettes nacrées très brillantes à odeur faible, mêmes solubilités que le précédent.

Le point de fusion pris sur des échantillons provenant de divers solvants (acétone chloroforme benzine, acide acétique glacial) est de 153°-154° instantané.

Résiste assez bien à l'hydrolyse.

Ne donne pas de réaction colorée avec le nitroprussiate de sodium (voir les généralités).

DOSAGE DE L'ARSENIC.

Prise d'essai. . . .	0,2405	arsenic correspondant :	théorie	0,0374
			trouvé	0,034
Prise d'essai. . . .	0,241	arsenic correspondant :	théorie	0,0374
			trouvé	0,0467
Prise d'essai. . . .	0,250	arsenic correspondant :	théorie	0,0488
			trouvé	0,0400

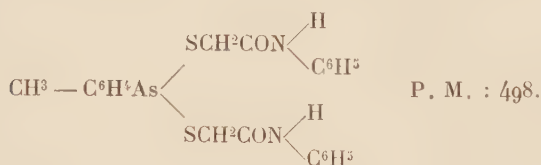
DOSAGE DU SOUFRE. — L'évaluation à l'iode avec la technique précédemment indiquée nous a donné les chiffres suivants :

Prise d'essai	0,116	I N/10 consommé	9,6	cm ³
Quantité trouvée,			0,1155	
P. M. théorie	484	trouvé	484	
Prise d'essai	0,128	I N/10 consommé	10,6	cm ³
Quantité trouvée,			0,128	
P. M. théorie	484	trouvé	484	
Prise d'essai	0,209	I N/10 consommé	16,8	cm ³
Quantité trouvée			0,203	
P. M. théorie	484	trouvé	496	

Nous avons également fait ce dosage en substituant 50 cm³ d'acétone aux 100 cm³ d'alcool à 95° ce qui nous a fourni les chiffres suivants :

Prise d'essai. . . .	0,107	I N/10 consommé	8,9	cm ³
Quantité trouvée,			0,107	gr.
P. M. théorie	484	trouvé	484	
Prise d'essai. . . .	0,118	I N/10 consommé	9,4	cm ³
Quantité trouvée			0,114	
P. M. théorie	484	trouvé	500	

COMPLEXE CARACTÉRISANT LE RADICAL MÉTA-TOLYLARSINE.



PRÉPARATION DU DITHIODIGLYCOLANILIDE MÉTA-TOLYLARSINITE. — L'opération a été conduite suivant la technique habituelle. Il faudra utiliser 2 gr. 10 de thioglycolanilide pour 1 gr. d'oxyde de métatolylarsine.

Purification : par dissolution dans l'acétone bouillant.

PROPRIÉTÉS. — Petites aiguilles cotonneuses légèrement rosées.

Mêmes solubilités.

Le point de fusion pris sur des échantillons provenant de solvants différents est de 180° instantané. Résiste assez bien à l'hydrolyse.

DOSAGE DE L'ARSENIC.

Prise d'essai. . .	0,195	Arsenic correspondant :	théorie	0,0294
			trouvé	0,0301
Prise d'essai. . .	0,130	Arsenic correspondant :	théorie	0,0196
			trouvé	0,0214

DOSAGE DU SOUFRE. — L'évaluation rapide à l'iode nous a fourni les chiffres suivants :

Prise d'essai . . .	0,107	Iode décim. cons. . . .	8,65 cm ³
Quantité retrouvée.	0,105	P. M. théorie	498
		trouvé	495
Prise d'essai . . .	0,115	Iode décim. cons. . . .	9,3 cm ³
Quantité retrouvée.	0,112	P. M. trouvé	495

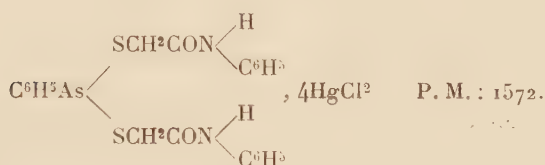
PRÉPARATION DU DITHIODIGLYCOLANILIDE PARA-TOLYLARSINITE. — L'opération a été conduite suivant la technique habituelle soit avec l'oxyde, soit avec le chlorure correspondants. Nous n'avons jamais réussi à isoler le complexe. A chaque dissolution fractionnée, même à froid dans l'acétone desséché sur sulfate de soude anhydre, nous avons toujours isolé après plusieurs précipitations fractionnées par l'éther de pétrole

de l'acide paratolylarsinique et de la dithiodiglycolanilide ; ce qui tendrait à prouver que la réaction a bien lieu suivant le rythme habituel. D'ailleurs le précipité, qui s'isole par refroidissement brutal de la solution alcoolique, a le même aspect micacé que les corps précédents ; mais dès sa purification dans l'acétone il y a altération du produit.

PRÉPARATION DU DITHIODIGLYCOLANILIDE ORTHO-TOLYLARSINITE. — L'opération a été conduite suivant la technique habituelle soit avec l'oxyde soit avec le chlorure correspondants. Nous n'avons jamais pu isoler le complexe. Toutefois il y a une différence notable vis-à-vis du dérivé para ; car même par refroidissement brutal, il ne s'isole aucun précipité. Et ce n'est qu'au bout de quelques jours que l'on aperçoit dans le liquide alcoolique un précipité insignifiant ; mais dès la purification du produit dans l'acétone, il y a altération du produit.

CHAPITRE VII

COMPLEXE MERCURIQUE DU DITHIODIGLYCOLANILIDE PHÉNYLARSÉNITE.



Obtenu la première fois en milieu alcoolique. 3,30 gr. de dithiodiglycolanilide phénylarsinite sont dissous par agitation dans 600 cm³ d'alcool absolu bouillant et additionnés d'une solution de 3 gr. de chlorure mercurique dans 100 cm³ d'alcool absolu. Par refroidissement brutal sous l'action d'un courant d'eau il s'isole du milieu un précipité très lourd micacé.

PRÉPARATION : 3 gr. de dithiodiglycolanilide phénylarsinite sont dissous par agitation dans 200 cm³ d'acétone bouillant et additionnés d'une solution de 10 gr. de chlorure mercurique dans 50 cm³ d'acétone. Par refroidissement brutal sous l'action d'un courant d'eau, il s'isole du milieu un précipité très lourd.

Purification : par dissolution acétone bouillant.

PROPRIÉTÉS : corps en très fines paillettes nacrées, très lourd, fond au bloc Maquenne à 218°.

Très peu soluble dans l'alcool même chaud.

Légèrement soluble dans l'acétone bouillant.

L'eau froide ne l'altère pas; l'eau bouillante non plus à condition de ne pas provoquer par une ébullition prolongée l'hydrolyse du thioarsinite.

CONSTITUTION. — La constitution de ce complexe a été établie :

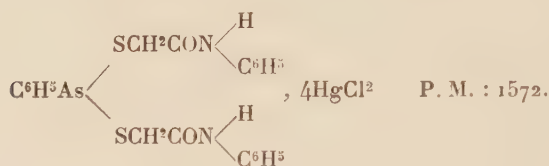
1° par un dosage à l'iode;

2° par un dosage de mercure à l'état de sulfure de mercure.

DOSAGE A L'IODE. — *Technique* : Une prise d'essai de 0,100 gr. est dissoute par agitation dans l'alcool bouillant 200 cm³ puis additionné de 20 cm³ d'une solution décimale d'iode. L'excès d'iode est évalué avec une solution titrée d'hyposulfite de sodium après un contact de 20 minutes.

Prise d'essai. 0,118 I N/10 Iode cons. 2,91 cm³ P. M. corresp. 1620
Prise d'essai. 0,108 I N/10 Iode cons. 2,7 cm³ P. M. corresp. 1580

Ces chiffres nous conduisaient donc à la formule suivante :



DOSAGE DU MERCURE. — Deux méthodes ont été suivies pour faire entrer le complexe en solution.

1^o Une prise d'essai de 0,582 gr. fut dissoute dans de l'acide azotique pur puis additionnée d'un grand volume d'eau et soumise à chaud au passage d'un courant de gaz sulfhydrique.

2^o Une prise d'essai de 0,410 gr. fut dissoute à chaud dans de l'eau additionnée de quelques centimètres cubes de soude puis à froid additionnée de 30 gr. de persulfate de sodium, enfin portée peu à peu à l'ébullition. On refroidit puis on revient en milieu acide par addition d'acide chlorhydrique. On fait passer alors un courant de gaz sulfhydrique.

Les précipités de sulfure furent filtrés sur creusets-filtres en verre d'Iéna ⁽¹⁾; lavés à l'eau, puis à l'ammoniaque dilué pour dissoudre le sulfure d'arsenic. De nouveau lavé à l'eau, séché à l'étuve le sulfure de mercure fut pesé après refroidissement au dessiccateur.

Prise d'essai.	. . .	0,582	Hg théorie . . .	0,296 gr.
			trouvé . . .	0,260 gr.
Prise d'essai.	. . .	0,410	Hg théorie . . .	0,199 gr.
			trouvé . . .	0,208 gr

(¹) *Journ. Pharm. Chem.*, 1928, 8, p. 549.

CONCLUSIONS

Les recherches, que nous venons d'exposer, nous ont conduit aux résultats suivants :

1^o Nous avons étendu aux acides tolylarsiniques le dosage à l'acide hypophosphoreux-iode, indiqué par M. le Professeur BOUGAULT pour l'acide phénylarsinique. Nous avons également appliqué aux oxydes de tolylarsines une méthode iodométrique identique à celle utilisée par M. le Professeur BOUGAULT pour le dosage de l'oxyde de méthylarsine.

2^o Nous avons décrit un mode de préparation de la thiolacétamide de BARBER donnant de bons rendements. Mais l'oxydation très facile de cette thiolacétamide au contact de l'air, nous la fait délaissier comme réactif des acides arsiniques ; car elle oblige à une préparation extemporanée et à une utilisation rendue difficile par la manipulation, qui doit être faite à l'abri de l'air.

3^o Nous lui avons substitué son dérivé phénylé : la thioglycolanilide, de conservation facile et très maniable du fait de sa stabilité au contact de l'air. Nous avons étudié pour ce dernier réactif une préparation donnant d'excellents rendements.

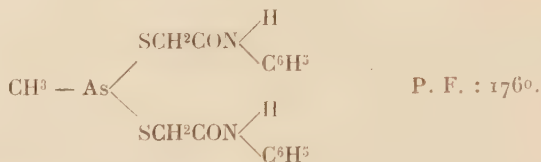
4^o Nous avons obtenu des combinaisons de la thioglycolanilide et des acides arsiniques. Ces dérivés présentent l'avantage de posséder un point de fusion instantané : d'où détermination possible. Cette identification peut être, en outre, confirmée par une évaluation de leur poids moléculaire par l'iode.

Tous les acides arsiniques ne nous ont pas fourni des renseignements de même valeur : certaines d'entre eux ne nous ont pas donné de combinaisons avec la thioglycolanilide, tels les acides ortho et para tolylarsiniques. Par contre nous avons obtenu les dérivés attendus avec les acides méthylarsinique, phénylarsinique et méta tolylarsinique.

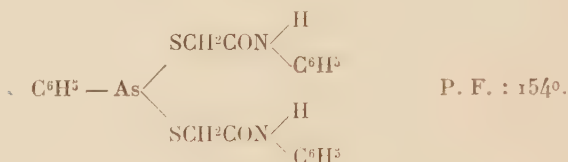
5° Nous avons, en outre, isolé une combinaison mercurique du dithiodiglycolanilide phénylarsinite, présentant un point de fusion instantané.

Les composés nouveaux préparés au cours de ce travail sont :

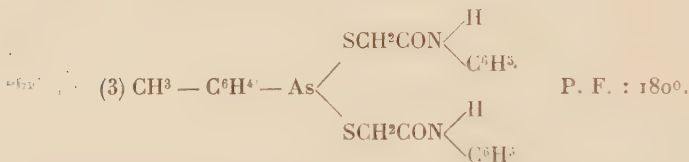
Dithiodiglycolanilide méthylarsinite :



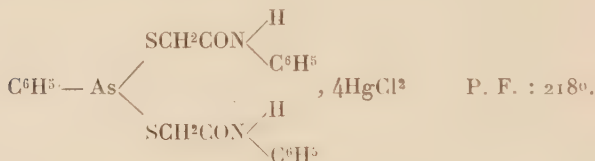
Dithiodiglycolanilide phénylarsinite :



Dithiodiglycolanilide métatolyarsinite :



Complexe mercurique du dithiodiglycolanilide phénylarsinite :



BIBLIOGRAPHIE

- AUGER (V.). — Méthodes nouvelles de préparation de quelques dérivés organiques de l'arsenic. *C. R. Ac. Sc.*, 1906, t. 142, p. 1151-1153.
- BAEYER (A.). — Ueber die Verbindungen des Arsens mit dem Methyl. *Liebigs Ann.*, 1853, t. 107, p. 257-293.
- BARBER (H. J.). — Some derivatives of arylthioarsinous acids. *Chem. Soc.*, 1929, t. 132, p. 1020-1024.
- BARBER (H. J.). — Thiolacetamide as a reagent for identifying arsenic acids. *Chem. Soc.*, 1929, t. 132, p. 1024-1026.
- BECKURTS (H.) und FRERICHS (G.). — Beiträge zur Kenntnis der Rhodanesigsäuren und der Thioxyfettsäureanilide. *Journ. f. prakt. Chem.*, 1902, t. 66 (Neue Folge), p. 172-193.
- BOUGAULT (J.). — Arrhéнал et atoxyl, réactions et dosages. *Journ. Pharm. Chim.*, 1907 (6^e série), t. 26, p. 13-21.
- BOUGAULT (J.). — Dosage de l'iodure et de l'oxyde de méthylarsine. *Journ. Pharm. Chim.*, 1907 (6^e série), t. 26, p. 193-194.
- BRUNNER (O.). — Über die Beziehungen der chemischen Konstitution zur pharmakologischen Wirkung bei Antimonpräparaten. *Arch. f. exp. Pathol. und Pharm.*, 1912, t. 68, p. 187-208.
- CARIUS (L.). — Entstehung der Schwefeleessigsäure und ihrer Analogen durch Oxydation von Sulfosäuren derselben Basicität. *Liebigs Ann.*, 1862, t. 124, p. 43-57.
- CLAESSON (P.). — Ueber Thioglycolsäure. *Liebigs Ann.*, 1877, t. 187, p. 113-126.
- CATTELAINE (E.). — Note sur les creusets-filtres et tubes filtrants en verre d'Iéna. *Journ. Pharm. Chim.*, 1928, t. 8, p. 549.
- DEBOURDEAUX (L.). — Sur l'emploi du persulfate de soude en analyse. *Bull. Sc. pharmacol.*, 1920, t. 27, p. 225-240, 300-313, 363-372, 424-435; 1921, t. 28, p. 145-155, 191-202, 289-295; 1922, t. 29, p. 20-28, 89-96.
- FLEURY (P.). — Action de l'iode sur l'acide arsénieux et les dérivés phénylés. *Thèse Diplôme sup. Pharm.*, 1920.
- FRERICHS (G.) und WILDT (E.). — Über die Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Verbindungen der Dithiodiglycolsäure und der Diselenodiglycolsäure. *Liebigs Ann.*, 1908, t. 360, p. 105-127.
- FRIEDLAENDER (P.) und CHWALA (A.). — Ueber Arylthioglycolsäuren. *Monatsh. f. Chem.*, 1907, t. 28, p. 247-280.

- GOUCH (G.) and KING (H.). — Trypanocidal action and chemical constitution. — Aromatic acids containing an amid group. *Chem. Soc.*, 1930, t. 133, p. 669-694.
- GRICHKIEWITCH-TROHIMOWSKI (E.), MATETAK (L.) et ZABLOTSKI. — Extrait d'études sur les composés arséno-organiques. Sur quelques cyanures et dicyanures. *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. 41, p. 1323-1333.
- KLASON (P.) und CARLSON (T.). — Zur Kenntnis der Thioglykolsäure. *D. ch. G.*, 1906, t. 39, p. 732-738.
- KLASON (P.) und CARLSON (T.). — Ueber die volumetrische Bestimmung von organischen Sulfhydraten und Thiosäuren. *D. ch. G.*, 1906, t. 39, p. 738-742.
- KING (H.) and MURCH (W.). — Trypanocidal action and chemical constitution. *Chem. Soc.*, 1924, t. 125, p. 2595-2611.
- LA COSTE (W.) und MICHAELIS (A.). — Ueber Monotolylarsenverbindungen. *D. ch. G.*, 1878, t. 11, p. 1888-1890.
- MICHAELIS. — Ueber aromatische Arsenverbindungen. *Liebigs Ann.*, 1902, t. 320, p. 271-344.
- NICCOLO (R.). — Sopra i cosidetti acidi feniltiodantoinici. *Gazz. chim. ital.*, 1898, t. 28, p. 365-370.
- SCHULZE (E.). — Über Monosulfacetamid und Monosulfacetsäure. *Zeits. f. Chem.*, 1865, t. 8, p. 73-79.
- WISLICEŃSKI (J.). — Über Mercaptoglykolsäure und Sulfidiglykolsäure. *Zeits. f. Chem.*, 1865, t. 8, p. 621-625.

VU : *Le Président,*
J. BOUGAULT.

VU : *Le Doyen de la Faculté,*
PAUL GUÉRIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
PLAN	3
CHAPITRE I. — <i>Acide thioglycolique</i>	4
Historique	4
Préparation	5
Propriétés.	8
CHAPITRE II. — <i>Ether éthylique de l'acide thioglycolique.</i>	10
Préparation	10
Amide thioglycolique (thioglycolamide)	11
CHAPITRE III. — <i>Thioglycolanilide.</i>	14
Préparation	14
Propriétés	16
CHAPITRE IV. — <i>Dithiodiglycolanilide</i>	18
Préparation	18
Propriétés	18
CHAPITRE V. — <i>Oxyde de méthylarsine</i>	20
Acide phénylarsinique.	22
Chlorure de phénylarsine.	24
Oxyde de phénylarsine	25
Acides tolylarsiniques.	27
Chlorures et oxydes de tolylarsines.	28
CHAPITRE VI. — <i>Généralités sur la préparation et les propriétés des combinaisons de la thioglycolanilide avec les dérivés arsiniques</i> . .	30

	Pages
Complexes caractérisant le radical :	
Méthylarsinique	36
Phénylarsinique	37
Tolylarsinique	39
CHAPITRE VII. — <i>Complexe mercurique du dithiodiglycolanilide phé-</i> <i>nylarsinite</i>	41
CONCLUSIONS	43
BIBLIOGRAPHIE	45

